第46卷第10期 中国科学技术大学学报 Vol. 46, No. 10
2016年10月 JOURNAL OF UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA Oct. 2016

文章编号:0253-2778(2016)10-0860-07

# 碱水体系下 $CeO_2$ 和 $La_2O_3$ 催化解聚木质素的研究

杜志杰,李文志,马巧智,王晋东

(中国科学技术大学热科学和能源工程系,安徽合肥 230027)

**摘要**:将两种稀土元素的氧化物 $CeO_2$ 和 $La_2O_3$ 分别添加到碱水溶液中,并对该体系下的木质素解聚能力进行了研究. 实验结果表明:两种催化剂都可以很好地将木质素解聚成多聚体、二聚体和单酚类产物,同时单酚类产物也可以继续裂解生成分子量更小的物质. 在反应温度为 230～250 ℃时,$CeO_2$ 体系可以生成更多的单酚类产物,在反应温度为 250～260 ℃时,$La_2O_3$ 体系更有利于单酚类产物的生成. 其中 2-甲氧基苯酚和邻苯二酚是单酚类产物中最主要的两种产物.

**关键词**:木质素;解聚;碱水;单酚类产物

**中图分类号**:TK6 **文献标识码**:A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2016.10.010

**引用格式**:杜志杰,李文志,马巧智,等. 碱水体系下 $CeO_2$ 和 $La_2O_3$ 催化解聚木质素的研究[J]. 中国科学技术大学学报,2016,46(10):860-866.

DU Zhijie, LI Wenzhi, MA Qiaozhi, et al. Studies on lignin depolymerization by $CeO_2$ and $La_2O_3$ in alkaline systems[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2016,46(10):860-866.

# Studies on lignin depolymerization by $CeO_2$ and $La_2O_3$ in alkaline systems

DU Zhijie, LI Wenzhi, MA Qiaozhi, WANG Jingdong

(*Department of Thermal Science and Energy Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei* 230027, *China*)

**Abstact**: Two rare-earth element catalysts $CeO_2$ and $La_2O_3$ were added to an alkaline systems, respectively, and the lignin catalytic depolymerization activities of the two catalysts were investigated. The results suggest that lignin can be depolymerized into polymers, dimers and monophenols effectively by the two catalysts, and monophenols can also be cracked to generate smaller molecular weight material. $CeO_2$ can generate more monophenols at reaction temperatures of 230～250 ℃, while $La_2O_3$ is more conducive to the production of monophenols at 250～260℃. 2-methoxyphenol and catechol are the two most main products in the monophenols.

**Key words**: lignin; depolymerization; alkaline system; monophenol

## 0 引言

木质素广泛存在于木质纤维素类生物质中,并占到其质量分数的 15%～35%和能量分数的 40%以上[1-2]. 由于特殊的化学结构、丰富的供给和可再生性,木质素未来有望成为制备生物燃料和高附加值化学品的优良原料[3],因此研究开发出一种高效解聚木质素的方法具有迫切而重要的意义.

**收稿日期**:2016-03-11;**修回日期**:2016-04-22

**基金项目**:中国科学院重点部署项目(KGZD-EW-304-2),国家重点基础研究发展(973)计划(2012CB215302)资助.

**作者简介**:杜志杰,男,1990 年生,硕士生. 研究方向:木质素的解聚研究. E-mail: duzhijie@mail.ustc.edu.cn

**通讯作者**:李文志,博士/副教授. E-mail: liwenzhi@ustc.edu.cn

木质素特殊的性质和结构，例如，复杂的苯丙烷结构[4]和疏水性[5]，给解聚带来了很大的挑战. 学者们研究开发了一系列木质素解聚方法，包括水解[6]、热解[7-8]、微生物解聚[9]，催化氧化[10]等方法，但都存在一些不足，有些是解聚效率不高. 而催化加氢最显著的特点是解聚木质素效率高，也是现今研究较多的木质素解聚方法之一.

一直以来，木质素的解聚都是以有机溶液为反应体系[11]，但有机溶液具有毒害性，且价格相对昂贵. 相反，碱水溶液具有无毒、廉价和易获取等优点，合理浓度的碱水溶液可以有效溶解木质素，同时反应结束后，可以通过简单的萃取手段得到产物. 因此研究木质素在碱水体系中的催化解聚具有现实意义.

稀土元素种类繁多，且具有独特的核外电子结构，一直以来其相关催化剂的研究很多. $CeO_2$ 和 $La_2O_3$ 作为两种常见的稀土氧化物，因其特殊的晶格缺陷，不管是作为单独的催化剂，还是载体助剂，应用都十分广泛. 王鹏等[12]将 $CeO_2$ 和 $La_2O_3$ 分别负载到 ZSM-5 上用于催化裂解烯烃制备丙烯，稀土元素的添加增强了分子筛的酸性，显著提高了反应的转化率和选择性. 许莹等[13]直接以 $CeO_2$ 和 $La_2O_3$ 为催化剂，研究了它们对煤粉热解的影响，发现两种催化剂都能加速煤中含氧官能团的断裂，促进挥发分的逸出. 稀土改性催化剂也被运用到木质素的解聚领域. Song 等[14]以 $TiO_2$ 为载体，得到了铈、镧等几种稀土元素改性的催化剂，在解聚木质素的过程中，他们发现这些改性催化剂的活性均明显高于 $TiO_2$. 据我们的了解，还没有直接以稀土类化合物作为催化剂解聚木质素的研究. 因此本文以碱水溶液为反应体系，$CeO_2$ 和 $La_2O_3$ 为催化剂，研究了不同温度下的木质素解聚情况，并着重对单酚类产物中的主要成分进行了定性和定量分析.

## 1　实验

### 1.1　主要原料、试剂及仪器

#### 1.1.1　主要原料、试剂

实验所使用的木质素 Indulin AT 是一种碱性松木木质素，主要包含一种单酚结构，即愈创木基结构，购买自美德维实伟克(上海)管理有限公司.

$CeO_2$ 购买自阿拉丁公司，纯度为 99.95%. $La_2O_3$ 购买自阿拉丁公司，纯度 99.9%.

苯甲醛(阿拉丁公司，99.5%)被用来作为内标物. 苯酚(国药集团化学试剂有限公司，99.5%)、2-甲氧基苯酚(国药集团化学试剂有限公司，99%)、4-乙基愈创木酚(阿拉丁公司，99%)、2-甲氧基-4-丙基苯酚(百灵威公司，99%)、邻苯二酚(阿拉丁公司，99%)、异丁香酚(阿拉丁公司，97%)被用来作为标准物.

其他的试剂都是从国药集团化学试剂有限公司购买.

#### 1.1.2　反应及检测仪器

木质素的反应是在 50 mL 高压釜中进行的，该高压釜购买自安徽科幂机械科技有限公司. 产物分析使用的是气相色谱质谱联用仪(GC/MS)和气相色谱仪(GC). GC/MS 主要用来定性分析产物的种类，其使用的是 QP2010S 检测器和 Rts-5MS 的色谱柱(30 m×250 μm×0.25 μm). 载气是氦气. 进样口温度设置为 300 ℃. 柱箱升温程序为：初始 40 ℃(保持 3 min)，接着以 4 ℃/min 的速率升到 180 ℃，然后再以 10 ℃/min 的速率升到 280 ℃(保持 10 min). 质谱中溶剂延迟时间为 3 min. GC 主要用来定量分析各产物的产量，使用的是 GPC KF-800/K-800 色谱柱. 进样口温度设定为 250 ℃. 载气是氮气. 柱箱升温程序为：初始 50 ℃(保持 3 min)，接着以 6 ℃/min 的速率升到 260 ℃，不保持.

### 1.2　实验步骤及检测分析

#### 1.2.1　实验步骤

首先称取 140.0 mg NaOH 固体倒入 100 mL 烧杯中，再加入 20 mL 蒸馏水超声溶解. 接着称取 1.4 g Indulin AT 倒入上述溶液中，超声 45 min 以上，使木质素完全溶解.

将上述木质素溶液和 17.2 mg $CeO_2$ 或 16.4 mg $La_2O_3$(Ce、La 元素质量分别相当于木质素质量的 1%)一起倒入高压釜中，并将溶液定容至 35 mL，加入转子之后封闭高压釜. 将高压釜的进气端与氢气瓶连接，通过 3 次进气放气的方式置换出高压釜中的空气，最后保持高压釜中 2 MPa 的压力. 接着连接好整个反应装置，设置转速为 600 r/min，升温程序设定为：初温 20 ℃，然后经过 1 h 匀速升温至指定温度(230，235，240，245，250，255，260 ℃)，保温 1 h，反应结束. 等反应一结束，立即采用水冷的方式将高压釜的温度降至室温左右. 之后打开高压釜，将反应液倒入烧杯中等待进一步的处理.

反应液经离心后除去催化剂，然后逐滴加入 0.1 mol/L 的盐酸溶液，调节反应液 pH 至 2 以下，

再次离心后，将溶液倒入分液漏斗中，同时在离心管中留下固体. 对于溶液，加入适量乙醚后，将分液漏斗反复大力震荡 3 min，再把分液漏斗静止摆放，等待溶液分层后将上层乙醚溶液倒出，继续加入新的乙醚，如此重复 3 次. 最后 1 次将上层乙醚溶液倒出之后，再向分液漏斗中加入适量乙酸乙酯，并重复上述萃取步骤. 对于固体，直接向离心管中加入适量的乙醚，然后超声 10 min，超声的同时用玻璃棒搅拌，尽量使固体分散破碎，之后将溶液离心，倒出上层乙醚溶液，继续加入新的乙醚，如此重复 3 次. 接着再向离心管中加入适量乙酸乙酯，重复上述萃取步骤. 萃取步骤完成之后，将所有的乙醚溶液混合，所有的乙酸乙酯溶液混合.

1.2.2 检测分析

乙酸乙酯萃取完成后，会得到萃取残渣，将该残渣冷冻干燥后称重. 乙醚溶液和乙酸乙酯溶液分别旋干后称重，得到各自萃取物的质量.

将乙醚萃取物用丙酮稀释后分别用 GC/MS 和 GC 进行定性和定量分析. GC/MS 产物质谱峰的定性是基于数据库 NIST 2005MS. GC 的定量分析手段为内标法，并采用苯甲醛为内标物.

## 2 结果与分析

液相色谱仪-质谱仪的检测结果表明，乙醚萃取木质素反应产物时得到的主要是绝大部分的单酚类产物和部分二聚体产物，这两部分产物的质量之和就是乙醚溶液旋干后称得的萃取物质量. 但是乙醚萃取的产物中还包括一些分子量很小、沸点很低的物质，它们在旋蒸的过程中直接挥发，因此无法被检测到. 而之后再用乙酸乙酯去萃取木质素反应产物得到的主要是剩下的二聚体化合物和三聚体及三聚体以上等结合程度较高的低聚物. 萃取残渣的成分则可能包括未反应的木质素、木质素解聚大片段或者产物的聚合体等分子量很大的高聚物. 由于机器性能的限制，GC/MS 和 GC 均不能检测到二聚体以及结合程度更高的产物，无法准确地定性和定量分析这些产物，因此本文仅仅研究了乙酸乙酯萃取的低聚物总质量和残渣高聚物的总质量. 对于单酚类产物则进行了更深入的定性和定量分析. 由于木质素为主要的反应物，其他可能参与的反应物如氢气质量较小，因此我们假设反应物的总质量全部由木质素提供. 那么从质量守恒的角度分析，乙醚萃取物 A(不包括挥发的小分子物质)、乙酸乙酯萃取物 B、反应残渣 C 以及第 4 项产物(小分子物质)总质量等于初始木质素的质量. 由于实验条件的限制，本文未对第 4 项产物作研究.

GC/MS 分析表明，空白实验以及使用不同催化剂在各种条件下反应时，得到的单酚类产物种类差别不大(部分产物有差别，但由于收率极低，故不作考虑)，因此仅以一个 GC/MS 色谱图表示各种条件下的产物分布情况，如图 1 所示. 虽然单酚类产物的种类较多，但是收率差别很大，主要产物为苯酚、2-甲氧基苯酚(收率较高，为保护机器，在此检测浓度下该峰被扣除)、邻苯二酚、2-甲氧基-4-乙基苯酚、2-甲氧基-4-丙基苯酚和异丁香酚. 本文在研究不同条件下产物产量变化时，仅仅考虑上述几种主要产物(其他产物收率极低，故不作定量研究).

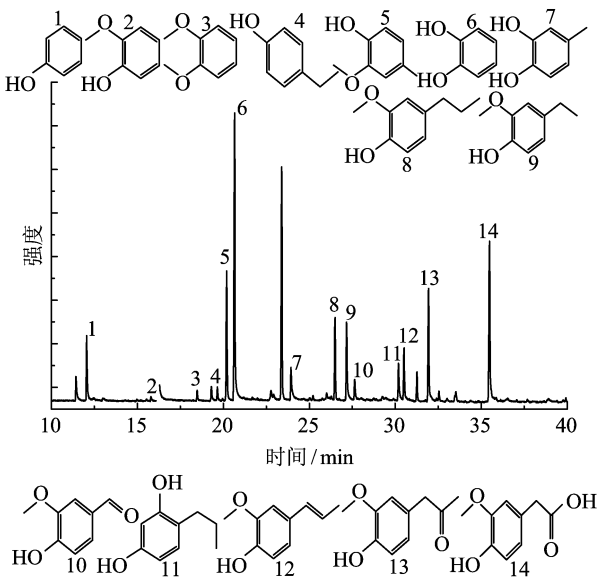


**图 1 乙醚萃取产物的 GC/MS 色谱图**

**Fig. 1 GC/MS patterns for the product extracted by diethyl ether**

收率的计算公式为：

$$收率 = 产物质量(g)/初始木质素的质量(g) \times 100\%$$

### 2.1 催化剂 $CeO_2$ 对木质素解聚的影响

图 2 显示的是以 $CeO_2$ 为催化剂时，温度对木质素解聚产物的影响. 可知，乙醚萃取物和乙酸乙酯萃取物的收率随温度变化的趋势相同：在 230～250 ℃范围内，收率都是随着温度增加而增加的；在 250～260 ℃范围内收率都是随着温度的增加而减少的. 与此同时，残渣的收率变化表现出相反的规律：在 230～250 ℃范围内，随着温度的增加而减少；在 250～260 ℃范围内随着温度的增加而增加. 出现这种

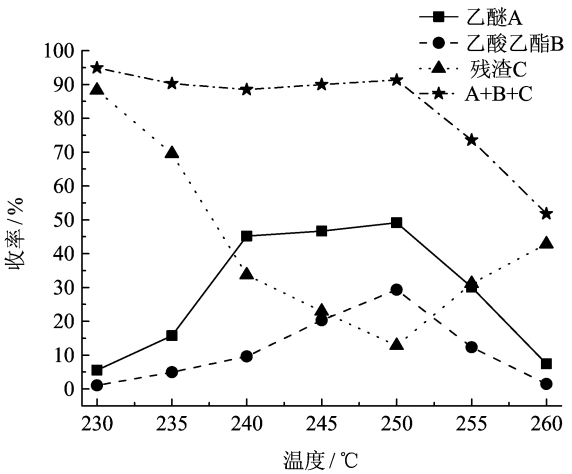


**图 2　温度对乙醚萃取物 A、乙酸乙酯萃取物 B、残渣 C 收率的影响**

**Fig. 2　Effect of temperature on the yields of ether extract A, ethyl acetate extract B and residue C**

现象可能的原因是该反应体系中同时存在解聚和聚合两种反应. 由于木质素是一种复杂的高分子物质，在催化解聚的过程中，木质素会断键形成各种片段，包括多聚体、二聚体和单酚类产物等[15]. 这些片段都带有一定量活性较高的正碳离子，在高温高压的作用下它们又会聚合在一起. 温度是影响这些分子聚合速率的一个关键性因素，温度越高聚合速度越快. 这是因为随着温度的升高，木质素解聚速率增加，导致反应体系中快速富集大量的正碳离子，由反应动力学方程式可知，解聚产物的聚合速率也会增加[16]. 因此，可以认为在较低的温度(230～250 ℃)下，残渣中主要是未反应的木质素，此时解聚反应速率相对稳定，不断解聚残渣中的木质素，而产物的总量不多，所以聚合反应速率不高；在较高的温度(250～260 ℃)下，大部分木质素被快速解聚，使得体系中正碳离子大量增加，聚合反应速率因此提高，而聚合生成的高聚物又难以被再次解聚，故解聚反应速率下降，导致乙醚萃取物和乙酸乙酯萃取物的收率降低，而残渣收率的增加则是由于高聚物的生成.

由于 250℃是解聚效果最好的温度，因此我们也研究了该温度下不添加催化剂时的木质素解聚情况，以此作为对照实验. 实验结果显示：乙醚萃取物收率为 28.56%，乙酸乙酯萃取物收率 11.93%，残渣收率 53.09%. 而在催化剂 $CeO_2$ 的作用下 3 类产物的收率分别为 49.14%，29.36%，12.80%. 这表明，催化剂的存在能有效地促进木质素的解聚.

当分析乙醚萃取物 A、乙酸乙酯萃取物 B 和残渣 C 3 项产物，即 A＋B＋C 的总收率时，我们发现在 230～250 ℃时，总收率变化不大，维持在 90%左右，也即第 4 项产物的收率维持在 10%基本不变，说明在该温度范围内，温度对第 4 项产物的总产量影响不大. 当温度为 250～260 ℃时，A＋B＋C 的总收率却随温度的增加而急剧下降，说明此时木质素得到了深度的解聚，生成了更多质量的小分子物质. 由于第 4 项产物很多是由单酚类产物的再裂解生产的，因此对于上述现象的可能解释是：在较低的温度(230～250 ℃)下，单酚类产物因较强的键能而很难被裂解，只有当反应温度继续增加时，单酚类产物的裂解反应才得以实现.

表 1 显示的是不同温度下，每 1.4 g 木质素在 $CeO_2$ 的解聚下生成的 6 种主要单酚类产量. 可知，在 230～245 ℃的温度范围内，苯酚的产量随温度升高而增加，但在 245～260 ℃范围内其产量又基本保持稳定. 而对于 2-甲氧基苯酚，其产量在 230～250 ℃温度范围内随温度增加而减少，在 250～260 ℃范围内时又是随温度增加而增加的. 对于其他 4 种单酚类产物邻苯二酚、2-甲氧基-4-乙基苯酚、2-甲氧基-4-丙基苯酚和异丁香酚的产量变化规律都是相同的，即随温度的增加，产量都是先增加后减少，拐点温度均为 250 ℃. 对于 2-甲氧基苯酚的产量随温度的变化趋势与其他产物不同的可能解释是：体系中同时存在 2-甲氧基苯酚的生成和裂解反应，而 2-甲氧基苯酚比较容易裂解，在较低温度下(230～250 ℃)裂解也很明显，此时它的生成速率却不高，所以表现为其综合产量随温度的增加而下降；在较高温度下(250～260 ℃)，2-甲氧基苯酚的生成速率会大幅提升，虽然其裂解速率也会增加，但依然远低于生成速

**表 1　反应温度对 $CeO_2$ 解聚木质素主要单酚类产物产量的影响**

**Tab. 1　Effect of temperature on the main monophenol yields of $CeO_2$ depolymerization on lignin**

| 反应温度/℃ | 苯酚/mg | 2-甲氧基苯酚/mg | 邻苯二酚/mg | 2-甲氧基-4-乙基苯酚/mg | 2-甲氧基-4-丙基苯酚/mg | 异丁香酚/mg |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 230 | 0.7 | 15.2 | 10.1 | 2.2 | 2.9 | 1.1 |
| 235 | 1.1 | 13.2 | 24.7 | 3.4 | 3.9 | 1.3 |
| 240 | 1.7 | 10.7 | 43.5 | 4.7 | 5.0 | 1.6 |
| 245 | 2.1 | 4.3 | 58.6 | 6.2 | 8.4 | 2.0 |
| 250 | 2.2 | 0.8 | 69.1 | 8.4 | 13.9 | 2.7 |
| 255 | 2.1 | 20.1 | 31.9 | 4.3 | 7.5 | 2.3 |
| 260 | 2.1 | 42.8 | 5.5 | 1.1 | 3.5 | 2.0 |

率，因此表现为其综合产量随温度的增加而增加. 另外，由表 1 可知大部分情况下 2-甲氧基苯酚和邻苯二酚的产量最高.

当以这 6 种主要单酚类产物的产量之和为研究对象时(如图 3)，我们发现总产量随着温度的升高先增大，并在 250 ℃时取得最大值，然后又逐渐下降. 这可能是因为：当反应温度低于 250 ℃时，解聚反应的速率较低，生产的单酚类产物较少；当反应温度高于 250 ℃时，解聚反应速率提高的同时，聚合反应的速率也快速上升，使得生成的单酚类产物又聚合成多聚体，另外高温也会导致单酚类产物的进一步裂解，因此较高的温度同样不利于单酚类产物的生成. 结合表 1 计算可得知，在各个温度条件下，2-甲氧基苯酚和邻苯二酚的产量之和均占到 6 种单酚类产物总产量的 70%以上.

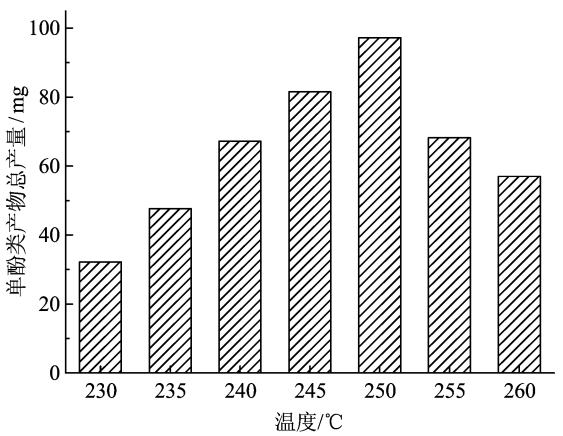


**图 3 温度对 6 种主要单酚类产物总产量的影响**

**Fig. 3 Effect of temperature on the total yield of the six major monophenols**

## 2.2 催化剂 $La_2O_3$ 对木质素解聚的影响

图 4 显示的是以 $La_2O_3$ 为催化剂时，温度对木质素解聚产物的影响. 可知，乙醚萃取物、乙酸乙酯萃取物和残渣的收率随温度变化的趋势和以 $CeO_2$ 为催化剂时完全相同，即在 230～250 ℃范围内，乙醚萃取物和乙酸乙酯萃取物收率都是随着温度增加而增加的，残渣收率随温度增加而减少；在 250～260 ℃范围内，乙醚萃取物和乙酸乙酯萃取物收率都是随着温度的增加而减少的，残渣收率随温度增加而减少. 当比较催化剂 $CeO_2$ 和 $La_2O_3$ 解聚产物收率大小时，我们发现：在 230～250℃时，乙醚萃取物和乙酸乙酯萃取物收率都是 $CeO_2$ 较高(例如乙醚萃取物收率，$CeO_2$ 体系中分别为 5.56，15.75，45.17，46.69，49.14，而 $La_2O_3$ 体系中分别为 1.81，13.23，

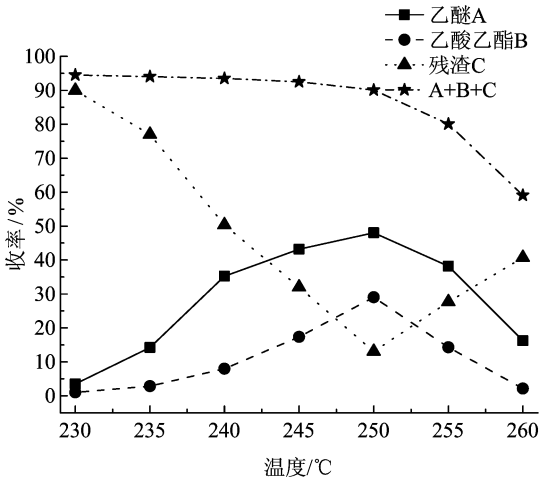


**图 4 温度对乙醚萃取物 A、乙酸乙酯萃取物 B、残渣 C 收率的影响**

**Fig. 4 Effect of temperature on the yields of ether extract A, ethyl acetate extract B and residue C**

35.23，43.17，48.01)，残渣收率都是 $La_2O_3$ 较高；在 250～260 ℃时，乙醚萃取物和乙酸乙酯收率都是 $La_2O_3$ 较高(例如乙醚萃取物收率，$CeO_2$ 体系中分别为 30.07，7.47，而 $La_2O_3$ 体系中分别为 38.17，16.21)，残渣收率都是 $CeO_2$ 较高. 出现该现象的原因可能是 $CeO_2$ 的催化活性高于 $La_2O_3$：在较低的温度下，$CeO_2$ 可以较快速地将木质素解聚，则乙醚萃取物和乙酸乙酯萃取物的收率较高，此时残渣中主要是未解聚的木质素，因此在 $CeO_2$ 的反应体系中残渣收率要小于 $La_2O_3$；当反应温度超过 250 ℃时，$CeO_2$ 和 $La_2O_3$ 的解聚能力都快速提升，体系中的大部分木质素都被解聚，但由于 $CeO_2$ 的催化活性更强，该体系到达这一步所用的时间更短，这样正碳离子的快速增加使聚合速率也提升得更早，那么产物聚合得也将更多，因此在 $CeO_2$ 的反应体系中，又出现乙醚萃取物和乙酸乙酯萃取物的收率小于 $La_2O_3$ 反应体系，聚合反应生成的高聚物变成残渣，使得其残渣收率更高. 同时高温的反应体系也导致更多单酚类产物裂解，生成不可聚合的小分子产物，也降低了乙醚萃取物的收率. 而 $CeO_2$ 催化性能更强的原因可能是：在强碱溶液中，$CeO_2$ 和 $La_2O_3$ 由于具有一定的酸性，会发生碱性溶出现象[17]，生成少量 $Ce^{4+}$ 和 $La^{3+}$，而 $CeO_2$ 具有 n 型半导体的性质，在高温还原条件下，部分 $Ce^{4+}$ 离子会被还原成 $Ce^{3+}$ 离子，这样吸附在 $CeO_2$ 表面的氢可以溢流到木质素表面促进其反应[18].

在 $La_2O_3$ 反应体系中，A＋B＋C 的总收率随温

度变化的趋势也和 $CeO_2$ 反应体系中相同. 同时在 230～250 ℃时,两个反应体系中不同温度下的总收率也基本一致,说明该温度范围内第 4 项产物的总产量受催化剂催化效率的影响较小. 然而,当温度超过 250 ℃时,$CeO_2$ 反应体系中 A+B+C 的总收率明显小于 $La_2O_3$ 反应体系,说明 $CeO_2$ 体系中生成了更多的小分子物质. 该现象可以解释为:单酚类产物的裂解需要达到一定的温度才能发生,而 $CeO_2$ 的催化活性更强,因此裂解单酚类产物的能力也更强.

表 2 显示的是不同温度下,每 1.4 g 木质素在 $La_2O_3$ 的解聚下生成的 6 种主要单酚类产量. 与 $CeO_2$ 反应体系中苯酚产量从 245 ℃开始基本稳定不同,在 $La_2O_3$ 反应体系中,对于整个温度研究区域(230～260 ℃),苯酚的产量都是随温度的上升而增加的. 这可能是因为 $La_2O_3$ 在高温(250～260 ℃)体系下裂解单酚类产物的能力较弱,使得在该温度区域下解聚生成苯酚的速度依旧大于裂解速度. 其余 5 种单酚类产量随温度变化的趋势与 $CeO_2$ 反应体系中相同. 同时,在 230～250 ℃时,该反应体系中的 6 种单酚类产物产量基本上是小于 $CeO_2$ 反应体系的,但是当反应温度超过 250 ℃时,其产量又是大于 $CeO_2$ 反应体系的. 这是因为在低温区域(230～250 ℃),催化活性较强的 $CeO_2$ 可以更多地解聚木质素生成单酚类产物,而在高温区域(250～260 ℃),$La_2O_3$ 可以减少单酚类产物的聚合和进一步裂解. 6 种单酚类产物的总产量随温度的变化同样遵循先增加后减少的趋势,并在 250 ℃时总产量最高(如图 5). 2-甲氧基苯酚和邻苯二酚作为产量最多的两个单酚类产物,其产量之和占到 6 种单酚类产物总产量的 70%以上.

**表 2　反应温度对 $La_2O_3$ 解聚木质素主要单酚类产物产量的影响**

**Tab. 2　Effect of temperature on the main monophenol yields of $La_2O_3$ depolymerization on lignin**

| 反应温度/℃ | 苯酚/mg | 2-甲氧基苯酚/mg | 邻苯二酚/mg | 2-甲氧基-4-乙基苯酚/mg | 2-甲氧基-4-丙基苯酚/mg | 异丁香酚/mg |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 230 | 0.6 | 10.8 | 8.5 | 2.3 | 3.2 | 1 |
| 235 | 0.7 | 9.1 | 20.1 | 3 | 3.8 | 1.5 |
| 240 | 0.9 | 7.9 | 37.6 | 4.1 | 4.7 | 1.4 |
| 245 | 1.3 | 3.1 | 49 | 5.9 | 7.9 | 2.3 |
| 250 | 1.9 | 1.2 | 65.4 | 8 | 11.3 | 3 |
| 255 | 2.4 | 24.6 | 35.9 | 5.4 | 7.4 | 2.6 |
| 260 | 2.5 | 51.3 | 10.7 | 3.1 | 4.1 | 2.1 |

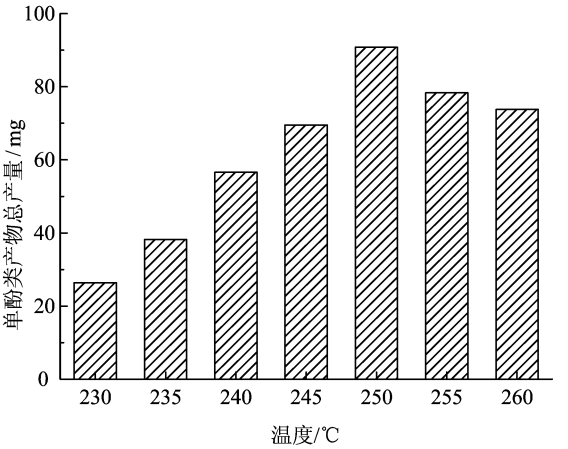


**图 5　温度对 6 种主要单酚类产物总产量的影响**

**Fig. 5　Effect of temperature on the total yield of the six major monophenols**

## 3　结论

两种稀土元素催化剂 $CeO_2$ 和 $La_2O_3$ 在碱水中解聚木质素,表现出良好的催化性能. 木质素可以在两种催化剂的作用下,解聚生成多聚体、二聚体、单酚类产物等众多结构片段,同时反应过程中会生成更小分子的物质,包括单酚类产物也可以继续裂解. 更详细的结论如下:

(Ⅰ) 反应体系中都同时存在解聚和聚合两种反应,温度是影响二者反应速率的一个重要因素.

(Ⅱ) 在低温(230～250 ℃)反应条件下,$CeO_2$ 更有利于单酚类产物的生成,在高温(250～260 ℃)反应条件下,$La_2O_3$ 更有利于单酚类产物的生成.

(Ⅲ) 两种催化剂均在 250 ℃时取得最好的木质素解聚效率和最佳的单酚类产物收率.

(Ⅳ) 对于两种催化剂,大部分情况下 2-甲氧基苯酚和邻苯二酚都是最多的两种单酚类产物,其产量之和占到所研究的 6 种单酚类产物总产量的 70%以上.

**参考文献(References)**

[1] ZHAO Yan, XU Qing, PAN Tao, et al. Depolymerization of lignin by catalytic oxidation with aqueous polyoxometalates[J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 467: 504-508.

[2] RAGAUSKAS A J, BECKHAM G T, BIDDY M J, et al. Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery[J]. Science, 2014, 344(6185): 709-719.

[3] 龙金星,徐莹,王铁军,等. 木质素催化解聚与氢解[J]. 新能源进展,2014,2(2):83-88.
LONG Jinxing, XU Ying, WANG Tiejun, et al. Catalytic depolymerization and hydrogenolysis of lignin [J]. Advances in New and Renewable Energy, 2014, 2(2): 83-88.

[4] HE Jiayu, LU Lu, ZHAO Chen, et al. Mechanisms of catalytic cleavage of benzyl phenyl ether in aqueous and apolar phases[J]. Journal of Catalysis, 2014, 311: 41-51.

[5] CARMONA C, LANGAN P, SMITH J C, et al. Why genetic modification of lignin leads to low-recalcitrance biomass[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17: 358-364.

[6] 冀承猛,郭烈锦,吕友军,等. 木质素在超临界水中气化制氢的实验研究[J]. 太阳能学报,2007, 28(9): 961-966.
JI Chengmeng, GUO Liejing, LÜ Youjun, et al. Experimental investigation on hydrogen production by gasification of lignin in supercritical water[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2007, 28(9): 961-966.

[7] WANG S R, RU B, LIN H Z, et al. Pyrolysis behaviors of four lignin polymers isolated from the same pine wood[J]. Bioresource Technology, 2015, 182:120-127.

[8] LUO Z Y, WANG S R, GUO X J. Selective pyrolysis of Organosolv lignin over zeolites with product analysis by TG-FTIR[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 95:112-117.

[9] 刘庆玉,陈志丽,张敏. 木质素降解菌的筛选[J]. 太阳能学报,2010, 31(2): 269-272.
LIU Qingyu, CHEN Zhili, ZHANG Min. Screening of lignin degrading fungi[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2010, 31(2): 269-272.

[10] BESTE A. ReaxFF study of the oxidation of softwood lignin in view of carbon fiber production[J]. Energy & Fuels, 2014, 28: 7 007-7 013.

[11] TUCKER J W, NARAYANAM J M R, SHAH P S, et al. Oxidative photoredox catalysis: mild and selective deprotection of PMB ethers mediated by visible light[J]. Chemical Communications, 2011, 47: 5 040-5 042.

[12] 王鹏,代振宇,田辉平,等. La、Ce 改性对 ZSM-5 分子筛上烯烃裂解制丙烯反应的影响及其作用机理[J]. 石油炼制与化工, 2013, 44(5):1-5.
WANG Peng, DAI Zhenyu, TIAN Huiping, et al. Effect and mechanism of La or Ce modified ZSM-5 zeolite on olefin cracking for propylene[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2013, 44(5):1-5.

[13] 许莹,胡宾生. $CeO_2$ 和 $La_2O_3$ 对混合煤在等离子体中热解的影响[J]. 稀土,2006, 27(4):45-52.
XU Ying, HU Binsheng. Influence of $CeO_2$ and $La_2O_3$ on mixer coal pyrolysis in plasma[J]. Chinese Rare Earths, 2006, 27(4):45-52.

[14] SONG L, ZHAO X Y, CAO L X, et al. Synthesis of rare earth doped $TiO_2$ nanorods as photocatalysts for lignin degradation[J]. Nanoscale, 2015, 7: 16 695-16 703.

[15] RAHIMI A, ULBRICH A, COON J J, et al. Formic-acid-induced depolymerization of oxidized lignin to aromatics[J]. Nature, 2014, 515(7526):249-252.

[16] 何奕工,舒兴田,龙军. 正碳离子和相关的反应机理[J]. 石油学报(石油加工),2007, 23(4):1-7.
HE Yigong, SHU Xingtian, LONG Jun. Carbenium ions and relative reaction mechanism[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2007, 23(4): 1-7.

[17] 李常青,杨岳,刘发强,等. 二氧化氯三相催化氧化法处理反渗透浓水试验研究[J]. 工业用水与废水, 2011, 42(5):38-41.
LI Changqing, YANG Yue, LIU Faqiang, et al. Treatment of reverse osmosis concentrated water by $ClO_2$ three phase catalytic oxidation[J]. Industrial Water & Wastewater, 2011, 42(5):38-41.

[18] 陈吉祥,邱业君,张继炎,等. $La_2O_3$ 和 $CeO_2$ 对 $CH_4$-$CO_2$ 重整 Ni-MgO 催化剂结构和性能的影响[J]. 物理化学学报,2004, 20(1):76-80.
CHEN Jixiang, QIU Yejun, ZHANG Jiyan, et al. Influence of $La_2O_3$ and $CeO_2$ promoters on physico-chemical properties and catalytic performance of Ni/MgO catalyst in methane reforming with carban dioxide[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2004, 20(1):76-80.